

(51)Int.Cl.⁶
H01M 4/28

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

発明の数1(全4頁)

(21)出願番号 特願昭62-322544
 (22)出願日 昭和62年(1987)12月18日
 (65)公開番号 特開平1-163965
 (43)公開日 平成1年(1989)6月28日

(71)出願人 99999999
 三洋電機株式会社
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
 (72)発明者 神林 誠
 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
 電機株式会社内
 (72)発明者 中谷 謙助
 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
 電機株式会社内
 (72)発明者 尾崎 和昭
 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
 電機株式会社内
 (74)代理人 弁理士 安富 耕二 (外1名)

審査官 鈴木 正紀

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電池用電極の製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】三次元連続空孔を有する金属多孔体に、活物質スラリーを充填し、次いで前記活物質スラリー中に一部没するように設置したローラーにより、前記金属多孔体を所定厚み迄圧縮し、更にブレードをかけることを特徴とする電池用電極の製造方法。

【請求項2】前記スラリー状活物質は、固-液分離を起こさない流動性を有するものであること特徴とする特許請求の範囲第①項記載の電池用電極の製造方法。

【請求項3】前記金属多孔体を圧縮するローラは、前記金属多孔体圧縮部まで活物質スラリー中に没するように設置したものであることを特徴とする特許請求の範囲第①項記載の電池用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

(1) 産業上の利用分野

2

本発明はアルカリ蓄電池等に使用される、三次元的な連通孔を有する金属多孔体を基体として用いる電池用電極の製造方法に関するものである。

(1) 従来の技術

密閉式アルカリ蓄電池等に用いられる電極の製法として、近年、焼結式に代って、三次元的な連通孔を有する金属多孔体に活物質粉末を充填して作られる非焼結式製法が研究されている。この製法は、製造工程が簡略化されるとともに製造所要時間も短縮でき、更に電極の高エネルギー密度化も容易なことから、コスト低減、性能向上に有効な製法とみなされている。

この代表的な製法は、具体的には次の様な工程によるものである。ニッケル繊維のフェルト状焼結体(以下ニッケルマットと称する、繊維径20μ、平均孔径50μ、多孔度93%の物性を有するもの)を基体として用い、これに

平均粒径20μの水酸化ニッケル粉末を主体とする活物質粉末と糊料液とを混合して調製したスラリーを充填し、乾燥後、加圧圧縮して完成電極とするものである。

この製法と従来の焼結式製法との大きな相違点は前者が、活物質スラリーを別途製造し基体内部へ充填するのに対し、後者は活物質原料塩溶液を基板内部に含浸させ、次いで化学的、電気化学的、あるいは熱的方法で、この原料塩を活物質に転化せることにある。後者は、活物質密度と塩溶液密度との差が大きいため1回の充填操作で所定量の充填が行えないため、数次にわたりて充填操作を繰り返す必要がある。前者は充填密度の低さを補うため、後工程でプレスする必要はあるが、1回の操作で充填を完了できるという利点がある。ところで、この特徴は焼結式製法が充填量を逐次計量し精度良く所定量に合わせることができるが、一方非焼結式製法は、充填操作が1回のみであるため所定量に合わせるのが難しいという問題点がある。三次元金属多孔体への活物質充填法は、種々提案されているが、(たとえば特開昭53-10333号公報参照)いずれも、上記問題に対しては何ら示唆するところがない。

(b) 発明が解決しようとする問題点

本発明は前記問題点に鑑みなされたものであって、金属多孔体に対し、活物質スラリーの充填量を精度良く設定量に合わせることを主眼とし、かかる製造方法により得られた電池用電極の品質の安定性、電極特性の向上を計るものである。

(c) 問題点を解決するための手段

本発明の電池用電極の製造方法は、三次元連続空孔を有する金属多孔体に、活物質スラリーを充填し、次いで前記活物質スラリー中に一部没するように設置したローラーにより、前記金属多孔体を所定厚み迄圧縮し、さらにブレードをかけることを特徴とするものである。

(d) 作用

本発明者らは、三次元連続空孔を有する金属多孔体(基体)への均一な充填を行うための条件として、基体上でスラリーの構成体である粉体と分散媒(たとえば糊料)の分離が起こらないことが必要であり、基体へのスラリー状活物質を充填する場合、充填量の設定値はスラリーダン、基体の多孔度、厚さとに基づくものであることを見い出した。即ち、設定値の活物質量に対し、スラリー組成より所要スラリー量(体積)が決定でき、さらにこれと基体の寸法(縦・横)、多孔度とから、基体の必要厚さが決められる。従って、理論的には、基体単位面積当たりの重量、厚さ、スラリー組成が均一になっていれば、設定値と合致した均一な充填量が得られる。しかし現実には基体厚さや重量は、或る幅で変動するし、充填されたスラリー中に気泡が混入することもあるため、充填量を均等にすることは困難である。このため充填前にローラーを通し、基体厚さを一定にする方法もあるが、十分な効果は得られない。

これに対し発明者は厚さの調整を充填後行うことを試みその効果が大きいことを知りし本発明を完成するに至った。この方法は、基体を所定の厚さより幾分厚く作り、これに活物質スラリーを充填し、しかる後ローラーを通して所定の厚さまで基体を圧縮するとともに、剩余の活物質スラリーを排出させさらに基体表面に付着しているスラリーをブレードでかき落とした後、乾燥するものである。

一旦スラリーを過剰に充填し、次いでローラーを通すことが大きな効果をもたらす理由は、充填時混入した空気がローラーで圧縮する際に排出され、充填率のバラツキが縮小するためではないかと推測される。

以下に上述内容に関するテスト結果を示す。

活物質スラリーは、水酸化ニッケルを主成分とし、ヘキサメタリン酸ナトリウム0.1wt%、ヒドロキシプロビルセルロース(HPC)0.1wt%、水30wt%を加え、調製した粘度3000CPのもの、基体は、平均孔径250μ、厚さ1.0mmのスponジ状ニッケル(金属多孔体)、充填法は、内部に充填ロールを設置し、活物質スラリーを満たした充填槽中に、フープ状基体を導入するものである。第1表は、基体をスラリー充填前もしくは後に厚み調整を行い充填率の比較を行った結果である。

第 1 表

| No. | 基体初期厚 | 基体充填前調整 | 充填後調整 | 充填率(g/∞) | |
|-----|-----------|------------|------------|------------|-----------------|
| | | | | (単位空間体積当り) | |
| 1 | 1.00±0.03 | ナシ | ナシ | 1.45 | $\sigma = 0.12$ |
| 2 | 1.00±0.03 | 0.95±0.005 | ナシ | 1.45 | $\sigma = 0.07$ |
| 3 | 1.00±0.03 | ナシ | 0.95±0.005 | 1.49 | $\sigma = 0.03$ |

第1表より、充填後調整を行ったものは、バラツキ(σ)が小さく、充填率も高いものであることがわかる。一方、実験の中で厚さ調整用ローラーは一旦充填したスラリーを基体から絞り出すが、連続稼動する場合、この絞り出されたスラリーの固形分がローラー表面に固着する場合がありこれを防止する必要があること、またローラー位置により上記充填量バラツキが変動することが判った。これに鑑み実験を行い、ローラー位置は少くともローラーの一部がスラリー液面に接していること、望ましくはローラーの基体加圧部までスラリー中に没していること(第2表参照)、また圧縮量は0.1mmを越えないのが望ましい(第3表参照)ことが判った。

以下この実験結果を第2表第3表に示す。尚、スラリー組成、基体は、前述のものと同一である。第2表において、◎はローラー表面付着物が全く無い状態であり、○は僅かに付着物があるがローラーの連続稼動可なものであり、△は短時間のみローラーの稼動可能なことを示

す。第3表においてローラー位置はスラリー内に1/2没している状態としてある。

第 2 表

| ローラー位置 | (初期) 充填率(g/cc) | ローラー 表面付着 物 |
|-----------|----------------------|-------------------|
| スラリー内完全没 | 1.50 $\sigma = 0.04$ | ◎ |
| スラリー内1/2没 | 1.49 $\sigma = 0.03$ | ◎ |
| スラリー内1/3没 | 1.49 $\sigma = 0.03$ | ○ |
| スラリーから隔離 | 1.49 $\sigma = 0.05$ | △ |

第 3 表

| 基体圧縮量 (mm) | 充填量 (g/cc) | 備考 |
|---------------|----------------------|----------------------|
| 0.03 | 1.49 $\sigma = 0.03$ | |
| 0.05 | 1.49 $\sigma = 0.03$ | |
| 0.07 | 1.49 $\sigma = 0.03$ | |
| 0.10 | 1.51 $\sigma = 0.04$ | 基体厚み精度多少 低下(以下同様) |
| 0.15 | 1.53 $\sigma = 0.05$ | ローラー表面に固 形分付着 |
| 0.20 | 1.55 $\sigma = 0.06$ | 〃 |

ローラーがスラリー内にある方が、良好な理由は、ローラー表面の濡れ状態が一定になり、基体から絞り出されたスラリーの固形分量割合(スラリーの含水率)が、槽中スラリーのそれと同一であり、固-液分離が起こらないためである。またローラーがスラリー中に完全に没している場合、多少充填量が大きくなるのは、ローラーで調厚した後基体がスプリングバツグし、この時基体の周囲に多量のスラリーがあるとそれが再充填されるためである。したがってローラー位置は、槽中スラリーに少くとも一部は接していること、さらにでき得れば1/2まで、既ち基体を加圧する部分まで没するよう設置するのが好ましい。

さらに厚みの調整幅については0.10mmを越える圧縮では基体厚みの精度が低下するとともに、ローラー表面への粉末付着が始まるので避ける必要がある。圧縮量1.0mm以上で充填率が向上するのは(第3表参照)、充填されたスラリーから水分が優先的に絞り出され含水率が低下するためである。

この様な条件で充填を行っても、基体表面にスラリーの薄膜ができてしまうがこの膜厚は、均等にならない。従って、最終段階乾燥前にブレードをかけ、この膜を除去することにより充填量バラツキはさらに縮少できる。

(a) 実施例

本発明を実施する装置の代表的な構成を模式図として図に示す。図中1は充填槽、2は活物質スラリー、3は基

体、4、6は案内ローラー、5は充填ローラー、7はブレード、8は本発明の特徴である基体厚を調整するため、活物質スラリー中に1/2没するよう設置した調厚ローラーである。

(実施例1)

水酸化ニッケルを主成分とする粉末100部、HPC0.1部、ヘキサメタリン酸ナトリウム0.1部、水30部からなる粘度4000CPのスラリーを、厚さ1.0mmのスポンジ状ニッケルに図に示す装置により充填した。この時の充填後の圧縮量は0.03mmである。

(実施例2)

水酸化ニッケルを主成分とする粉末100部、HPC0.4部、水55部からなる粘度2000CPのスラリーを、厚さ1.35mmのスポンジ状ニッケルに、実施例1と同一条件で充填した。

(比較例1)

実施例1で用いたのと同じ基体をあらかじめ0.97mmに圧縮した後、充填後の圧縮工程を省略した他は実施例1と同一条件で充填した。

(比較例2)

実施例1と同じ基体を用い、充填後の圧縮工程を省略した他は実施例と同一条件で充填した。これらの極板を、全て活物質スラリー充填後同一条件でブレードをかけ、乾燥し、次いでカレンダーローラで圧延した。

前記実施例の極板の充填率及び、カレンダーローラで圧延した後の極板伸び等について、第4表に示す。

第 4 表

| | 充填率 (g/cc) | 圧延後伸び(%) | 圧延後厚さ (mm) |
|------|----------------------|----------|----------------------|
| 実施例1 | 1.49 $\sigma = 0.03$ | 3.3~3.5 | 0.55 $\sigma = 0.01$ |
| 実施例2 | 1.10 0.02 | 3.6~3.9 | 0.55 0.01 |
| 比較例1 | 1.45 0.07 | 3.8~4.5 | 0.54 0.02 |
| 比較例2 | 1.45 0.12 | 3.7~5.9 | 0.54 0.03 |

以上のように本発明に係る電極板は充填量バラツキが少いだけでなく、これが次工程での品質バラツキを抑制するという特徴を有する。

また、実施例2にも示したように、本発明の効果は流動性があり、固液分離の起こりにくいスラリーであれば同様に得られ、幅広く応用可能である。

さらに実施例では水酸化ニッケルを活物質とするニッケル陽極についてのみ述べたが、本発明は三次元金属多孔体にスラリー化した粉末状活物質を直接充填する方式の製法であればこれに限らず応用できる。そして三次元金属多孔体としては、実施例で示したスポンジ状ニッケル以外に、ニッケルマット等も使用できることは言うまで

もない。

(ト) 発明の効果

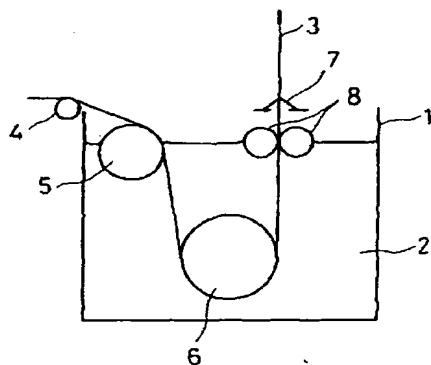
本発明の電池用電極の製造方法によれば、金属多孔体への活物質が均一かつ精度良く充填できるので、かかる金属多孔体を用いた電極の電極特性を安定させることができとなり、その工業的価値はきわめて大きい。 *

*【図面の簡単な説明】

図は本発明を模式的に示す充填方法の概念図である。

1 ……充填槽、 2 ……活物質スラリー、 3 ……基体（金属多孔体）、 4,6 ……案内ローラー、 5 ……充填ローラー、 7 ……ブレード、 8 ……調厚ローラー。

【第1図】



フロントページの続き

(72)発明者 富田 正仁

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72)発明者 浜松 太計男

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内